

Yoshida et al
Filed 1/22/04
Q 79467
10/1

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 3 1 日
Date of Application:

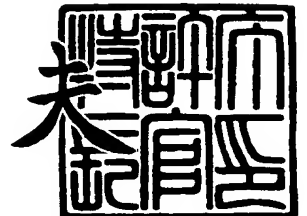
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 3 9 1 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 2 3 9 1 4]

出 願 人 住 友 化 学 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 2 9 6 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155364

【提出日】 平成15年 1月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01F 23/008

【発明者】

 【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社
 内

 【氏名】 吉田 祐子

【発明者】

 【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社
 内

 【氏名】 酒谷 能彰

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中山 亨

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】**【識別番号】** 100119471**【弁理士】****【氏名又は名称】** 榎本 雅之**【電話番号】** 06-6220-3405**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 010238**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0212949**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化チタンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チタン化合物の溶液を、該チタン化合物を実質的に加水分解させることなく、60℃以上に加熱し、これに塩基を反応させ、得られる生成物を焼成することを特徴とする酸化チタンの製造方法。

【請求項 2】 チタン化合物は、硫酸チタン、オキシ硫酸チタン、三塩化チタン、四塩化チタン、オキシ塩化チタン、四臭化チタン、テトラアルコキシチタンおよびチタンキレート化合物から選ばれる請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 テトラアルコキシチタンは、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ n -プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ n -ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラ sec -ブトキシチタン、テトラ t -ブトキシチタン、テトラキス-2-エチルヘキシロキシチタンまたはテトラステアリロキシチタンである請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】 チタンキレート化合物は、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、ジイソプロポキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、ジ n -ブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、ジ（2-エチルヘキシロキシ）ビス（2-エチル-1, 3-ヘキサンジオラト）チタン、イソプロポキシ（2-エチルヘキサンジオラト）チタン、テトラアセチルアセトネートチタンまたはヒドロキシビス（ラクタト）チタンである請求項 2 または 3 記載の方法。

【請求項 5】 チタン化合物は、オキシ硫酸チタンである請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】 塩基は、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムおよびアミンから選ばれる請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】 塩基の量は、チタン化合物を水存在下で水酸化チタンに変える化学量論量以上である請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】 加熱前のチタン化合物の溶液に、分解してアンモニアを発生

する化合物を混合する請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】 分解してアンモニアを発生する化合物は、尿素、チオ尿素、ジメチル尿素および過酸化尿素から選ばれる請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】 焼成は、300～800℃で行われる請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】 焼成は、350～600℃で行われる請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化チタンの製造方法に関するものである。詳細には、光触媒活性を示し、かつ粒子径分布の小さい酸化チタンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

酸化チタンが示す光触媒作用によって、大気中の悪臭物質を除去することや、窓ガラス、道路壁に自己清浄作用を付与することが検討されている（特許文献 1 参照）。道路壁、窓ガラスのような建築材料または自動車材料に酸化チタンの膜を形成するとき、通常、酸化チタンと溶媒を混合して塗料とし、これを使用し塗布することが行われる。建築材料または自動車材料に良好な膜を形成するため、光触媒作用を示すだけでなく、粒子径が均一な酸化チタンが要望されている。

【0003】

【特許文献 1】

特開平 9 - 5 7 9 1 2 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、光触媒活性を示し、かつ粒子径分布の小さい酸化チタンの製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は酸化チタンの製造方法について検討を行った結果、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち本発明は、チタン化合物の溶液を、該チタン化合物を実質的に加水分解させることなく、60℃以上に加熱し、これに塩基を反応させ、得られる生成物を焼成することを特徴とする酸化チタンの製造方法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用されるチタン化合物は、水存在下で塩基と反応して水酸化チタンを生成するチタン含有化合物であればよく、例えば、硫酸チタン $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}, 0 \leq m \leq 20]$ 、オキシ硫酸チタン $[\text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}, 0 \leq n \leq 20]$ 、三塩化チタン $[\text{TiCl}_3]$ 、四塩化チタン $[\text{TiCl}_4]$ 、オキシ塩化チタン $[\text{TiOCl}_2]$ 、四臭化チタン $[\text{TiBr}_4]$ のようなチタン含有無機化合物が挙げられる。また、使用されるチタン化合物は、上の無機化合物のほか、チタン含有有機化合物であってもよく、この例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラ-*sec*-ブトキシチタン、テトラ-*tert*-ブトキシチタン、テトラキス-2-エチルヘキシロキシチタン、テトラステアリロキシチタンのようなテトラアルコキシチタン化合物；ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、ジイソプロポキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、ジ-*n*-ブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、ジ（2-エチルヘキシロキシ）ビス（2-エチル-1,3-ヘキサンジオラト）チタン、イソプロポキシ（2-エチルヘキサンジオラト）チタン、テトラアセチルアセトネートチタン、ヒドロキシビス（ラクタト）チタンのようなチタンキレート化合物などが挙げられる。これらの中でも、オキシ硫酸チタンが好ましい。

【0008】

本発明では、上のチタン化合物は、溶媒に溶解される。溶媒としては、水、過酸化水素水のような水性媒体、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロ

ピルアルコール、ブチルアルコールのようなアルコール性媒体、アセトンのようなケトン性媒体などが挙げられる。通常、オキシ硫酸チタンのようなチタン含有無機化合物は、水性媒体に溶解されることが好ましく、一方、テトライソプロポキシチタンのようなチタン含有有機化合物は、アルコール性媒体またはケトン性媒体に溶解されることが好ましい。これらの溶媒の量は、チタン化合物に対して、通常 1 mol 倍以上である。溶媒の量は多いほど好ましく、チタン化合物に対して 5 mol 倍以上であることが好ましい。一方、溶媒の量があまり多くなると、得られる酸化チタンの粒子径分布が大きくなるので、チタン化合物に対して 40 mol 倍以下、さらには 25 mol 倍以下であることが好ましい。

【0009】

上で得られるチタン化合物の溶液は加熱される。この加熱は、溶液中のチタン化合物が実質的に加水分解しない条件で行われる。チタン化合物を加水分解させないように、例えば、加熱のときの昇温速度は 5℃/分以上、さらには 10℃/分以上、とりわけ 15℃/分以上であることが好ましい。加熱は、上の昇温速度で、60℃以上、好ましくは 80℃以上、さらに好ましくは 85℃以上になるまで行われる。このような加熱は、例えば、二重管の内側円管にチタン化合物の溶液を供給するとともに、外側環状管に熱媒を供給する方法、または攪拌機付き容器に上の溶液を入れ、内容物を攪拌しながら、熱媒を使用して加熱する方法などで行うことができる。チタン化合物が加水分解されると、通常、水酸化チタンが生成するのでチタン化合物の溶液は白濁する。溶液の白濁の程度を測定することにより、チタン化合物の加水分解率を求めることができる。チタン化合物の加水分解率をより正確に求めるには、水酸化チタンの生成量を測定すればよい。本明細書において、実質的に加水分解しないとは、白濁が観察されないこと、具体的には、チタン化合物の加水分解率が、チタン化合物全量が水酸化チタンになったときを 100%として、通常 5%以下、好ましくは 1%以下であることを表す。

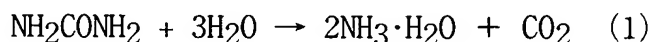
【0010】

加熱されたチタン化合物の溶液は、塩基と反応させられる。このときの塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アミンなどが挙げられる。塩基は、水に溶解して水溶液とし、これを使用

することもでき、上のチタン化合物を溶解する溶媒として水性媒体以外のもの、例えば、アルコール性媒体またはケトン性媒体を使用するときには、塩基の水溶液を使用することが好ましい。塩基の量は、チタン化合物を水存在下で水酸化チタンに変える化学量論量以上、例えばそれに対して2倍以上であるのが好ましく、また通常40倍以下、好ましくは20倍以下である。反応温度は、60℃以上、好ましくは80℃以上、さらに好ましくは85℃以上である。反応時間は、反応温度、塩基の種類により異なるが、通常0.1時間以上、好ましくは0.5時間以上であり、また通常60時間以内、好ましくは24時間以内である。反応は、例えば、二重管により加熱されたチタン化合物の溶液と、もう1つの二重管により加熱された塩基の溶液とを、両方の二重管に接続された反応管において、混合する方法などで行うことができる。

【0011】

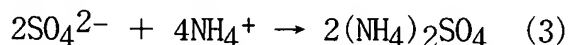
また本発明では、チタン化合物の溶液を60℃以上に加熱する前に、このチタン化合物の溶液に、分解してアンモニアを発生する化合物を混合し、この混合物を加熱することにより、分解により発生するアンモニアとチタン化合物を反応させてもよい。このとき使用する分解してアンモニアを発生する化合物としては、例えば、尿素、チオ尿素、ジメチル尿素、過酸化尿素などが挙げられる。これらの中でも、常圧、80℃以上の条件で分解してアンモニアを発生させる化合物が好ましく、例えば、尿素が好ましい。尿素を水の存在下で85℃以上に加熱すると、式(1)

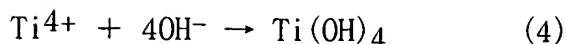


に示されるように、尿素1molからアンモニア2molが生成する。硫酸チタン、オキシ硫酸チタンのようなチタン化合物の水溶液と尿素の混合溶液を加熱すると、生成したアンモニアは水中では、式(2)



に示されるように解離する。生成したアンモニウムイオンはチタン化合物の酸基と反応して塩を生成し、チタンイオンからは水酸化チタンが生成する。このときの反応は、例えば、式(3)、(4)





のように表すことができる。チタン化合物が硫酸チタンであるとき、硫酸チタン 1 mol を水酸化チタンに変える塩基の化学量論量は、アンモニアとして 4 mol であり、尿素としては 2 mol である。チタン化合物がオキシ硫酸チタンであるとき、オキシ硫酸チタン 1 mol を水酸化チタンに変える塩基の化学量論量は、アンモニアとして 2 mol であり、尿素としては 1 mol である。

【0012】

チタン化合物と塩基を反応させて得られる生成物は、必要に応じて熟成が施される。熟成は、例えば、生成物を含むスラリーを 20℃ 以上、好ましくは 30℃ 以上、また 55℃ 以下、好ましくは 50℃ 以下の温度に保持する方法で行えばよい。保持時間は、通常 0.5 時間以上、10 時間以内である。

【0013】

上の生成物または熟成を施された生成物は、通常、固体と液体に分離され、さらに回収された固体は必要に応じて洗浄、乾燥される。分離は、例えば、加圧濾過、真空濾過、遠心分離、デカンテーションなどにより行えばよい。洗浄は、水、過酸化水素水、アンモニア水、シュウ酸水溶液、硝酸アンモニウム水溶液またはアミンを含む水などを使用して行えばよい。乾燥は、例えば、気流乾燥機、流動乾燥機、静置乾燥機、噴霧乾燥機などを使用して行えばよい。

【0014】

上で得られる生成物または任意に行われる熟成もしくは分離により回収される固体は、焼成される。焼成は、例えば、気流焼成炉、トンネル炉、回転炉などで行えばよい。焼成は、空気、水蒸気、窒素、希ガスまたはアンモニアを含む雰囲気で行えばよく、その温度は、300℃ 以上、さらには 350℃ 以上であることが好ましく、また 800℃ 以下、さらには 600℃ 以下であることが好ましい。焼成時間は、焼成炉の種類、雰囲気、焼成温度により異なるが、通常 0.1 時間以上、30 時間以内である。

【0015】

上で示した本発明の製造方法により得られる酸化チタンは、通常、平均粒子径が 15 μm 以下であり、粒子径分布の標準偏差は 5 以下である。また、この酸化

チタンは、光触媒活性を示すものであり、通常、結晶構造がアナターゼ型のものである。

【0016】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。なお、酸化チタンの平均粒子径、粒子径分布の標準偏差および結晶構造は以下の方法で求めた。

【0017】

平均粒子径 D_{50} (μm)、粒子径分布の標準偏差 SD (μm) :

試料をヘキサメタリン酸ナトリウム 0.2 重量% 水溶液に分散させ、この分散液を粒度分布測定装置 (商品名 “MICROTRAC HRA model 9320-X100”、日機装製) に導入し、測定範囲: 0.1 ~ 700 μm 、測定範囲の分割数: 100 の条件で粒子径分布を測定した。この粒子径分布より、累積 50 体積% 径を算出し、これを平均粒子径 D_{50} とした。また、標準偏差 SD は、粒子径分布の任意の粒子径 D_i における体積分率を P_i とし、下式

$$\sqrt{\sum_{i=1}^{100} (D_i - D_{50})^2 \times P_i}$$

により算出した。

【0018】

結晶構造:

X線回折装置 (商品名 “RAD-IIA”、理学電機製) を用いて測定した。

【0019】

実施例 1

攪拌機付き 1 L フラスコに、オキシ硫酸チタン (商品名 “TM 結晶”、外観: 白色固体、テイカ製) 204 g を水 136 g に溶解して調製したオキシ硫酸チタン水溶液 340 g、尿素 (試薬特級、和光純薬工業製) 202 g および水 126 g を入れた。攪拌機を 400 rpm で 5 分間回転させ、尿素を溶解した。得られた混合液は、温度が 21.6 $^{\circ}\text{C}$ であり、pH が 1 であった。このときの水の量はオキシ硫酸チタンに対して 17.3 モル倍であり、尿素有量は、オキシ硫酸チタ

ンを水存在下で水酸化チタンに変える化学量論量に対して 4 倍であった。

【 0 0 2 0 】

上の混合液を攪拌しながら、昇温速度 5℃/分で加熱した。このときの加熱は 1 0 0℃のオイルバスを使用して行った。混合液の温度が 9 5℃になったとき、白濁がみられた。その後、スラリーを攪拌しながら、1 0 0℃に 3 時間保持した。保持後の混合液の p H は 6 . 9 であった。

【 0 0 2 1 】

上のスラリーを攪拌しながら、4 0℃まで冷却した。冷却後のスラリーの p H は 8 . 2 であった。次に、このスラリーを 4 0℃で 1 時間保持した。得られたスラリーを濾過、洗浄、乾燥した。

【 0 0 2 2 】

〔スラリーの固液分離性評価〕

スラリーの固液分離性を、濾紙（型番 “1 2 5 m m N o . 5 C”、アドバンテック製）を取り付けた濾過器とアスピレーター（型番 “A - 3 S”、東京理化学製）とからなる簡易装置を使用して評価した。このスラリー 0 . 2 L を濾過するのに必要な時間は 1 0 秒であった。

【 0 0 2 3 】

上で得られた乾燥物を 4 0 0℃の空气中で 1 時間焼成して酸化チタンを得た。この酸化チタンは、平均粒子径が 1 1 . 9 μ m であり、粒子径分布の標準偏差が 4 . 3 μ m であり、結晶構造がアナターゼ型であった。

【 0 0 2 4 】

〔酸化チタンの活性評価〕

直径 8 c m、高さ 1 0 c m、容量約 0 . 5 L の密閉式ガラス製反応容器内に、直径 5 c m のガラス製シャーレを設置し、そのシャーレ上に、上で得られた酸化チタン 0 . 3 g を置いた。反応容器内を酸素と窒素との体積比が 1 : 4 である混合ガスで満たし、アセトアルデヒドを 1 3 . 4 μ m o l 封入し、反応容器の外から可視光線を照射した。可視光線の照射には、5 0 0 W キセノンランプ（商品名 “ランプ U X L - 5 0 0 S X”、ウシオ電機製）を取り付けた光源装置（商品名 “オプティカルモジュレックス S X - U I 5 0 0 X Q”、ウシオ電機製）に、波

長約 430 nm 以下の紫外線をカットするフィルター（商品名“Y-45”、旭テクノガラス製）と波長約 830 nm 以上の赤外線をカットするフィルター（商品名“スーパーコールドフィルター”、ウシオ電機製）とを装着したものを光源として用いた。可視光線の照射によりアセトアルデヒドが分解すると、二酸化炭素が発生するので、二酸化炭素の濃度を光音響マルチガスモニタ（1312 型、INNOVA 製）で経時的に測定し、濃度変化より算出した二酸化炭素の生成速度により、酸化チタンのアセトアルデヒドに対する光触媒作用を評価した。この例における二酸化炭素の生成速度は酸化チタン 1 g あたり $10.4 \mu\text{mol/h}$ であった。

【0025】

実施例 2

攪拌機付き 1 L フラスコに、オキシ硫酸チタン（商品名“TM 結晶”、外観：白色固体、テイカ製）204 g を水 136 g に溶解して調製したオキシ硫酸チタン水溶液 170 g、尿素（試薬特級、和光純薬工業製）404 g および水 126 g を入れた。攪拌機を 400 rpm で 5 分間回転させ、尿素を溶解した。得られた混合液は、温度が 18.5℃ であり、pH が 1.8 であった。このときの水の量は、オキシ硫酸チタンに対し、17.3 モル倍であり、尿素有量は、オキシ硫酸チタンを水存在下で水酸化チタンに変える化学量論量に対して 8 倍であった。

【0026】

上の混合液を攪拌しながら、昇温速度 5℃/分 で加熱した。加熱は、実施例 1 と同様に、100℃ のオイルバスを使用して行った。混合液の温度が 100℃ になったとき、白濁がみられた。その後、スラリーを攪拌しながら、100℃ に 3 時間保持した。保持後の混合液の pH は 7.3 であった。

【0027】

上のスラリーを攪拌しながら、40℃ まで冷却した。冷却後のスラリーの pH は 8.7 であった。次に、このスラリーを 40℃ で 1 時間保持した。

【0028】

得られたスラリーを濾過、洗浄、乾燥し、この乾燥物を 400℃ の空气中で 1 時間焼成して酸化チタンを得た。この酸化チタンは、平均粒子径が $4.2 \mu\text{m}$ で

あり、粒子径分布の標準偏差が $1.8 \mu\text{m}$ であり、結晶構造がアナターゼ型であった。

【0029】

この酸化チタンの光触媒作用を実施例1の〔酸化チタンの活性評価〕と同条件で調べた。この例における二酸化炭素の生成速度は酸化チタン 1 g あたり $6.9 \mu\text{mol/h}$ であった。

【0030】

実施例3

加熱のときの昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ を $16^\circ\text{C}/\text{分}$ に変えた以外は実施例2と同様の操作を行って酸化チタンを得た。得られた酸化チタンは、平均粒子径が $2.3 \mu\text{m}$ であり、粒子径分布の標準偏差が $1.0 \mu\text{m}$ であり、結晶構造がアナターゼ型であった。

【0031】

この酸化チタンの光触媒作用を実施例1の〔酸化チタンの活性評価〕と同条件で調べた。この例における二酸化炭素の生成速度は酸化チタン 1 g あたり $8.8 \mu\text{mol/h}$ であった。

【0032】

比較例1

攪拌機付き 1 L フラスコに、オキシ硫酸チタン（商品名“TM結晶”、外観：白色固体、テイカ製）68 g を水 272 g に溶解して調製したオキシ硫酸チタン水溶液を入れ、これを 400 rpm で攪拌しながら、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱した。水溶液の温度が 90°C になったとき、白濁がみられた。その後、スラリーを攪拌しながら、 100°C に3時間保持した。このスラリーを攪拌しながら 40°C まで冷却し、 40°C で1時間保持した。得られたスラリーを濾過、洗浄、乾燥した。

【0033】

このスラリーについて、実施例1の〔スラリーの固液分離性評価〕と同条件で評価した。このスラリー 0.2 L を濾過するのに必要な時間は2時間であった。

【0034】

上で得られた乾燥物を 4 0 0 ℃の空气中で 1 時間焼成して酸化チタンを得た。
この酸化チタンは、平均粒子径が 1 5 . 8 μ m であり、粒子径分布の標準偏差が
1 2 . 0 μ m であり、結晶構造がアナターゼ型であった。

【 0 0 3 5 】

この酸化チタンの光触媒作用を実施例 1 の〔酸化チタンの活性評価〕と同条件
で調べた。この例における二酸化炭素の生成速度は酸化チタン 1 g あたり 0 μ m
o l / h であった。

【 0 0 3 6 】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、光触媒活性を示し、かつ粒子径分布の小さい酸化
チタンが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光触媒活性を示し、かつ粒子径分布の小さい酸化チタンの製造方法を提供する。

【解決手段】 チタン化合物（硫酸チタン、オキシ硫酸チタン、三塩化チタン、四塩化チタン、オキシ塩化チタン、四臭化チタン、テトラアルコキシチタン、チタンキレート化合物など）の溶液を、該チタン化合物を実質的に加水分解させることなく、60℃以上に加熱し、これに塩基（アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アミンなど）を反応させ、得られる生成物を焼成することを特徴とする酸化チタンの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 2 3 9 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社